

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-075524

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.CI. C04B 41/91  
 B01D 39/00  
 B01D 39/20  
 B01D 53/86  
 B01J 35/04  
 B05D 7/00  
 C04B 41/85  
 // B01D 46/00

(21)Application number : 2003-171350

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 16.06.2003

(72)Inventor : SUWABE HIROHISA  
OKAZAKI SHUNJI

(30)Priority

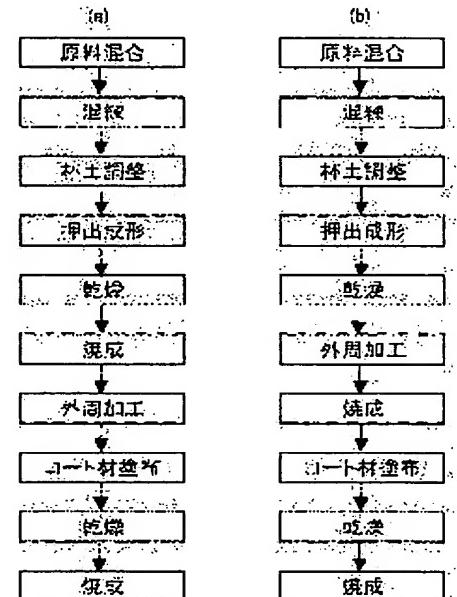
Priority number : 2002175373 Priority date : 17.06.2002 Priority country : JP

## (54) CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE, ITS MANUFACTURING PROCESS AND COATING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic honeycomb structure having a thermal shock resistance, strength and reliability by solving the problem that an external wall cracks when drying is performed by selecting an appropriate coating material for forming the external wall.

**SOLUTION:** In a process for manufacturing the ceramic honeycomb structure, an edge of the ceramic honeycomb structure is removed through processing, and the coating material is applied to the external surface to form the external wall part. Here, the coating material essentially comprises, by mass, 100 pts. cordierite particles and/or ceramic fibers and 3-35 pts. colloidal oxide in terms of solid content and further contains a colloidal oxide-dispersed substance.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**BEST AVAILABLE COPY**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object characterized by said coat material containing the aggregate, a colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter in the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object which applies coat material to a peripheral face and forms a periphery wall after processing removes the periphery section of a ceramic honeycomb structure object.

[Claim 2]

the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object according to claim 1 characterized by for 5 - 50 mass section coming out of the colloid oxide distribution matter comparatively to the solid content 100 mass section of said colloid oxide, and containing while said coat material contains 3 - 35 mass section for colloid oxide by solid content conversion to said cordierite particle and/or the ceramic fiber 100 mass section by using a cordierite particle and/or ceramic fiber, colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter as a principal component.

[Claim 3]

The manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object according to claim 1 or 2 characterized by more than 50 mass % being [ of said colloid oxide distribution matter ] a water-soluble organic substance at least.

[Claim 4]

Coat material for forming the peripheral wall of the ceramic honeycomb structure object characterized by including the aggregate, a colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter.

[Claim 5]

the coat material for forming the peripheral wall of the ceramic honeycomb structure object according to claim 4 characterized by for 5 - 50 mass section coming out of 3 - 35 mass section and the colloid oxide distribution matter comparatively to the solid content 100 mass section of said colloid oxide, and including colloid oxide by solid content conversion to the cordierite particle and/or ceramic fiber 100 mass section by using a cordierite particle and/or ceramic fiber, colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter as a principal component.

[Claim 6]

The ceramic honeycomb structure object characterized by the ratios [So/Sc] of the silicon concentration near the front face of said periphery wall (So) and the silicon concentration (Sc) of the thickness direction core of said periphery wall being 1.00-1.20 while the periphery wall of a ceramic honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number divided by the septum consists of a silica matrix formed of a cordierite particle and/or ceramic fiber, and the colloidal silica that exists among them.

[Claim 7]

The ceramic honeycomb structure object both characterized by the thing whose periphery wall of a ceramic honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number divided by the septum serves as a cordierite particle and/or ceramic fiber from the alumina matrix formed with the colloidal alumina with which it exists among them, and for which the ratio [Ao/Ac] of the aluminum concentration near the front face of said periphery wall (Ao) and the aluminum concentration (Ac) of the core of said peripheral wall is set to 1.00-1.20.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the manufacture approach of the peripheral wall of a ceramic honeycomb structure object.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

In order to reduce the harmful matter contained in the exhaust gas of engines, such as an automobile, from the maintenance side of a local environment or earth environment, the catalytic converter for exhaust gas purification and the filter for particle uptake which used the ceramic honeycomb structure object are used. Drawing 2 is the perspective view of a honeycomb structure object. As shown in drawing 2, the honeycomb structure object 1 usually has the cel 2 of a large number formed with the peripheral wall 3 and the cell wall 4 which intersects perpendicularly with the inner circumference side of this peripheral wall 3 respectively. And the honeycomb structure object 1 is firmly grasped by the grasping member arranged between stowage container inner skin and the peripheral-wall peripheral face of a honeycomb structure object, and is contained so that it may not move within a metal stowage container (not shown).

**[0003]**

The honeycomb structure object 1 is conventionally manufactured at the following processes.

The Plastic solid which has the honeycomb structure in which the peripheral wall 3 and the cell wall 4 were formed is acquired by carrying out extrusion molding of the ceramic plastic matter which mixed and kneaded cordierite generation raw material powder, a shaping assistant and an ostomy agent, and water, and obtained them through special metal mold. Next, with the drying furnace, evaporation desiccation of the moisture in a Plastic solid etc. was carried out, and the honeycomb structure object 1 which calcinates under predetermined temperature, has a predetermined configuration and reinforcement, and has detailed pore in a cell wall 4 with a firing furnace further after removing shaping assistants, such as a binder in a Plastic solid, etc. had been acquired.

**[0004]**

Die length by 150mm or more A large-sized ceramic honeycomb structure object 150mm or more, [ the outer diameter for diesel power plants ] When the thickness of a cell wall 4 manufactures the thin honeycomb structure object 1 with 0.2mm or less, Since the self-weight of a Plastic solid was too large at the time of extrusion molding or own reinforcement of a Plastic solid was inadequate for it, supporting a self-weight could not be finished, and the cell wall 4 of the periphery section of a peripheral wall 3 was crushed, or it deformed, and there was a problem that predetermined reinforcement was not obtained after baking.

**[0005]**

In order to solve this problem, in invention of a publication, in the patent reference 1 As the production process is shown in drawing 1 (a), a shaping assistant and/or ostomy material are added and prepared in a cordierite-ized raw material. Mixed kneading is carried out and it plasticizes possible [ extrusion molding ]. This ceramic \*\*\*\* Extrusion molding, After considering as the baking object which dries, calcinates and has honeycomb structure, removal processing which makes smaller than a predetermined dimension the peripheral wall 3 and its periphery section of the baking object which has this honeycomb structure by the grinding process is performed. The approach of making the periphery which carried out removal processing apply, dry and harden a coating material, and forming the outer wall section is indicated. Since the peripheral wall 3 and its periphery section of the baking object which has honeycomb structure are removed

by the grinding process according to this invention and the cel which the periphery section of a peripheral wall deformed can be removed, it is supposed that the mechanical strength of a honeycomb structure object can be made high. Moreover, also when the roundness of the whole baking object which has honeycomb structure is low, it is supposed that dimensional accuracy will improve by forming an envelope after a grinding process raises roundness. And as a coating material for forming the outer wall section used in this conventional invention, if ceramic fiber and an inorganic binder are used, reinforcement of the outer wall section can be made high, and further, since the coefficient-of-thermal-expansion difference of a honeycomb structure object body and the baking object of the same kind which has honeycomb structure when cordierite powder is added, for example can be lessened at a coating material, it is supposed that it is desirable.

[0006]

Furthermore, in order to acquire the honeycomb structure object in the honeycomb structure object of the above configurations which has improved the peeling resistance from the honeycomb structure object body of the outer wall section, and was excellent in thermal resistance and thermal shock resistance, By the patent reference 2, the outer wall section (outer shell layer) A cordierite particle and/or ceramic fiber, Invention of the ceramic honeycomb structure object characterized by coming to constitute from an amorphous oxide matrix formed with the colloidal silica or the colloidal alumina which exists among them is indicated.

According to this invention, the honeycomb body which has the crevice extended to shaft orientations in a peripheral face is used. Carrying out reinforcement effective in a honeycomb structure object, since it was filled up with the coat material which becomes this concave from the cordierite aggregate and an inorganic binder and the outer shell layer is prepared The fall of the thermal shock reinforcement of the honeycomb structure object which prevents the fall of the honeycomb structure object by exfoliation of the coat layer which is an outer shell layer on the strength while in use, and is caused in the case of reinforcement of a honeycomb structure object is carried out to the ability to make it control effectively. And the coat material used by this invention makes small the coefficient-of-thermal-expansion difference of an outer shell layer and a honeycomb structure object body, and it is making colloid oxide blend at a rate of 3 - 35 weight section by solid content conversion to the 100 weight sections of said cordierite particle and/or ceramic fiber as a principal component, including a cordierite particle and/or ceramic fiber, and the colloid oxide that consists of colloidal silica or a colloidal alumina in order to prevent that a crack occurs in an outer shell layer with thermal stress.

[0007]

[Patent reference 1]

JP,3-275309,A

[Patent reference 2]

JP,5-269388,A

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Although the problem which the cell wall of the periphery section of a peripheral wall generated from the basic configuration in case an outer diameter carries out extrusion molding of the honeycomb structure object with as thin thickness [ a large-sized ceramic honeycomb structure object 150mm or more and the thickness of a cell wall ] die length as 0.2mm or less by 150mm or more is crushed, or deforms was solvable according to invention given in the above-mentioned conventional patent reference 2, there were the still more nearly following troubles.

[0009]

In case coat material is applied to the peripheral face of the honeycomb structure object body with which the periphery section of a honeycomb baking object was beforehand removed by processing, and the concave was formed in the peripheral face Coat material A cordierite particle and/or ceramic fiber, The workability of covering to a honeycomb body is taken into consideration including the colloid oxide which consists of colloidal silica or a colloidal alumina as a principal component. After assistants and water, such as an organic binder, are made to blend suitably if needed, spreading on a honeycomb body is made by the approach of brushing, a dipping method, a spray coat, etc. [, such as a viscosity controlling agent, ] Then, although baking actuation was performed to the desiccation actuation pan if needed and the peripheral wall fixed on the honeycomb body, the problem that a crack occurred was in the peripheral-wall layer on the occasion of this desiccation actuation.

[0010]

Thus, if a crack occurs in a peripheral wall at a desiccation process, even if it performs baking actuation

after that, the crack which carried out opening once cannot be closed, but a crack will remain to the peripheral wall of a honeycomb structure object. mechanical shocks by hot exhaust gas, such as a thermal shock, engine vibration, and road surface vibration, if the honeycomb structure object which has a peripheral wall with such a crack is used as the catalyst support for exhaust gas purification, or a filter for particle uptake -- a crack -- a honeycomb structure object body -- progressing -- just -- being alike -- since a ceramic honeycomb structure object becomes impossible within a metal stowage container as for dedropping and emission gas purification, it cannot be used substantially. Therefore, actually, by the inspection within a process of a product, it becomes a rejection judging and is discarded.

[0011]

Therefore, the purpose of this invention is choosing appropriately the coat material which forms a peripheral wall, solves the problem of the crack generated in a peripheral wall at the time of desiccation, and is to offer the manufacture approach of a ceramic honeycomb structure object of having reinforcement, thermal shock resistance, and dependability.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons inquired wholeheartedly about the cause of generating of the crack of the peripheral wall at the time of the above-mentioned desiccation. Consequently, in case the coat layer applied to the periphery is dried, migration (evaporation) of the moisture from the peripheral-wall thickness direction core to a peripheral face takes place, with migration of the moisture, a colloid oxide also moves to a peripheral-wall front-face side, and a difference produces it to colloid oxide concentration in a peripheral-wall front face and the peripheral-wall thickness direction core. Since this colloid oxide contained moisture so much and contraction was sharply caused at the time of desiccation, in connection with the concentration difference of periphery Kabeuchi's colloid oxide, the difference arose in the amount of contraction of a peripheral wall, contraction of a peripheral-wall outside surface with the high concentration of a colloid oxide became large, and it traced that it was the cause of main that a crack occurs. When this invention persons could control migration of this colloid oxide, the crack at the time of desiccation of such a peripheral wall thought that it was hard to be generated, and it hit on an idea of it to this invention.

[0013]

That is, after the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of this invention removes the periphery section of a ceramic honeycomb structure object by processing, it is characterized by said coat material containing the aggregate, a colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter in the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object which applies coat material to a peripheral face and forms a periphery wall.

[0014]

Moreover, in the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of this invention, while said coat material uses a cordierite particle and/or ceramic fiber, colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter as a principal component and contains 3 - 35 mass section for colloid oxide by solid content conversion to said cordierite particle and/or the ceramic fiber 100 mass section, it is good to include the colloid oxide distribution matter at a rate of 5 - 50 mass section to the solid content 100 mass section of said colloid oxide.

Furthermore, in the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of this invention, the colloid oxide distribution matter is good in more than 50 mass % being a water-soluble organic substance at least.

[0015]

The coat material of this invention is characterized [ the ] by including the aggregate, a colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter by the coat material used for the manufacture approach of a ceramic honeycomb structure object.

Moreover, the coat material of this invention is good to use a cordierite particle and/or ceramic fiber, colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter as a principal component, and to include 3 - 35 mass section and the colloid oxide distribution matter for colloid oxide at a rate of 5 - 50 mass section to the solid content 100 mass section of said colloid oxide to the cordierite particle and/or ceramic fiber 100 mass section by solid content conversion.

[0016]

The ceramic honeycomb structure object of this invention is characterized by the ratios [So/Sc] of the silicon concentration near the front face of said periphery wall (So) and the silicon concentration (Sc) of the thickness direction core of said periphery wall being 1.0-1.20 while the periphery wall of a ceramic

honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number divided by the septum consists of a silica matrix formed of a cordierite particle and/or ceramic fiber, and the colloidal silica that exists among them.

[0017]

Moreover, the ceramic honeycomb structure object of this invention The periphery wall of a ceramic honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number divided by the septum A cordierite particle and/or ceramic fiber, it consists of an alumina matrix formed with the colloidal alumina which exists among them -- both It is characterized by the ratios  $[A_o/A_c]$  of the aluminum concentration near the front face of said periphery wall ( $A_o$ ) and the aluminum concentration ( $A_c$ ) of the core of said peripheral wall being 1.0-1.20.

[0018]

[Function]

An operation of this invention and effectiveness are explained.

By combining between the ceramic aggregates firmly and forming a peripheral-wall layer, since the coat material for forming the peripheral wall of the ceramic honeycomb structure object of this invention contains the colloid oxide, it is firm and a peripheral wall strong also against a thermal shock is formed. Since the colloid oxide distribution matter is furthermore included, also in case moisture evaporates rapidly from a periphery wall in the desiccation process after coat material spreading In order to act so that the colloid oxide distribution matter may prevent migration on the periphery wall front face of the colloid oxide accompanying migration of moisture and the concentration difference of the colloid oxide of a periphery wall outside surface and the periphery wall thickness direction core may not become large, It can prevent a crack occurring in a coat layer in connection with the difference of the amount of contraction at the time of desiccation. Furthermore, since the concentration difference between the periphery wall front face of the oxide matrix formed from a colloid oxide and a periphery wall core is small, thermal shock resistance can be made to improve in the case of the ceramic honeycomb structure object of this invention.

[0019]

While containing 3 - 35 mass section for a colloid oxide by solid content conversion to the cordierite particle and/or ceramic fiber 100 mass section, coat material here When the colloid oxide distribution matter is included at a rate of 5 - 50 mass section to the solid content 100 mass section of said colloid oxide As especially described above, the effectiveness of improving thermal shock resistance with it preventing a colloid oxide moving to a periphery wall front face, and the crack at the time of desiccation being prevented certainly is large.

[0020]

It is because good one may be unable to combine firmly between the aggregates of a cordierite particle and/or ceramic fiber under by 3 mass % if coat material contains colloid oxide at a rate of 3 - 35 mass section by solid content conversion to the cordierite particle and/or ceramic fiber 100 mass section, and is because the heat characteristic of a peripheral wall will worsen and a crack will become easy to go into a peripheral wall by the thermal shock the time of baking, and in use, if 35 mass % is exceeded. The content of more desirable colloid oxide is the rate of 7 - 20 mass section in solid content conversion about colloid oxide to the cordierite particle and/or ceramic fiber 100 mass section.

[0021]

When the colloid oxide distribution matter is included at a rate of 5 - 50 mass section to the solid content 100 mass section of said colloid oxide, moreover, good one The colloid oxide distribution matter under in 5 mass sections The effectiveness which controls migration of the colloid oxide accompanying moisture evaporation at the time of the desiccation after coat material spreading is small. It is because the concentration difference within the periphery wall of the oxide matrix formed from a colloid oxide may become large, thermal shock resistance may fall and a crack may occur in a periphery wall at the time of a spalling test. It is because it may become difficult to be filled up with coat material and reinforcement may fall to the crevice which will be formed in the peripheral face after the viscosity of coat material becomes high, spreading of coat material becomes difficult and processing removes the periphery section of a honeycomb structure object if the colloid oxide distribution matter exceeds 50 mass sections and which is extended to shaft orientations. Furthermore, the content of the desirable colloid oxide distribution matter is the rate of 7 - 30 mass section to the solid content 100 mass section of said colloid oxide. In addition, the effectiveness which the good coat material of the workability of coat material spreading is obtained as colloid oxide distribution matter as more than 50 mass % is a water-soluble organic substance at least, and controls migration of the colloid oxide accompanying moisture evaporation also at the time of desiccation of

a periphery wall is large, and it is desirable from the ability of a crack not to go into a periphery wall easily. 2% water-solution viscosity in 20 degrees C is the water-soluble cellulosic of 20 or less Pa·s more preferably.

[0022]

Moreover, although it is good for the coat material of this invention to use a cordierite particle and/or ceramic fiber, when a honeycomb body is the nature ceramics of cordierite, it is suitable from the ability of a cordierite particle to make small a coefficient of thermal expansion with a peripheral wall. Furthermore, when a cordierite particle pulverizes and produces a nature of cordierite ceramic honeycomb body, it is desirable from a coefficient-of-thermal-expansion difference being made further small. The reason is that the thermal stress based on a coefficient-of-thermal-expansion difference occurs, and a crack may go into a peripheral wall between a peripheral wall and a honeycomb body when the difference of the coefficient of thermal expansion of a peripheral wall and a honeycomb body is large, and a honeycomb structure object is put to hot exhaust gas.

[0023]

Moreover, if the ceramic fiber which replaces with the aggregate which consists of a cordierite particle, and becomes the part from amorphous silica, an alumina, etc. is used, since progress of a crack can be prevented with the large ceramic fiber of an aspect ratio, it is more effective to the crack initiation of a peripheral wall. Moreover, although the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of this invention may contain the aggregate which has the thermal resistance of the above-mentioned ceramic fiber or cement besides these although coat material contains the aggregate, a colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter, it is not limited to these.

[0024]

Since it applies coat material to a peripheral face, and forms a periphery wall, after the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of this invention removes the peripheral wall and its periphery section of the baking object which has honeycomb structure by processing in addition to the effectiveness using the coat material of this invention, as described above and it can remove the cel which the periphery section of a peripheral wall deformed, it can make the mechanical strength of a honeycomb structure object high. Moreover, also when the roundness of the whole baking object which has honeycomb structure is low, after processing raises roundness, dimensional accuracy improves by forming a periphery wall.

[0025]

Furthermore, by performing baking actuation after the desiccation after coat material spreading, a cordierite particle and/or ceramic fiber, and a colloid oxide fix the periphery section to the concave of the peripheral face of the ceramic honeycomb structure object body removed by processing, it is firm and a peripheral wall strong also against a thermal shock is formed.

[0026]

Furthermore, when a honeycomb body is formed with the nature ceramics of cordierite, it is desirable from a coefficient-of-thermal-expansion difference with the peripheral wall formed from the coat material which uses a cordierite particle and/or ceramic fiber, and a colloid oxide as a principal component being made small. The reason is that the thermal stress based on a coefficient-of-thermal-expansion difference occurs, and a crack may go into a peripheral wall between a peripheral wall and a honeycomb body when the difference of the coefficient of thermal expansion of a peripheral wall and a honeycomb body is large, and a honeycomb structure object is put to hot exhaust gas.

[0027]

Moreover, the ceramic honeycomb structure object of this invention The periphery wall of a ceramic honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number divided by the septum A cordierite particle and/or ceramic fiber, While consisting of a silica matrix formed of the colloidal silica which exists among them From the ratios [So/Sc] of the silicon concentration near the front face of said periphery wall (So) and the silicon concentration (Sc) of the thickness direction core of said periphery wall being 1.00-1.20 It is hard to produce a crack in a peripheral wall at the time of desiccation, and the aggregate which consists of the cordierite particle and/or ceramic fiber of a peripheral wall becomes dedropping with a pile ceramic honeycomb structure object. Since the difference of the content of the peripheral-wall thickness direction of the colloidal silica of a periphery wall becomes large and the amounts of contraction of colloidal silica differ in the thickness direction of a periphery wall in the case of the desiccation after forming a peripheral wall when [So/Sc] exceeds 1.20, in the periphery wall front face where especially the concentration of colloidal silica is high, it becomes easy to produce a crack here. It is

because the amount of a silica matrix becomes less than the periphery wall thickness direction core on a periphery wall front face, so a cordierite particle and/or ceramic fiber may be omitted from a peripheral-wall front face on the other hand when  $[So/Sc]$  becomes less than 1.00. If a cordierite particle and/or ceramic fiber tend to be omitted from a peripheral-wall front face, handling is difficult and it is not desirable from working efficiency worsening. The more desirable range of  $[So/Sc]$  is 1.01-1.10.

[0028]

Moreover, by combining between a cordierite particle and/or ceramic fiber firmly, and forming a peripheral-wall layer, since the periphery wall of the ceramic honeycomb structure object of this invention consists of a silica matrix formed of a cordierite particle and/or ceramic fiber, and the colloidal silica that exists among them, it is firm and a peripheral wall strong also against a thermal shock is formed.

[0029]

Moreover, the ceramic honeycomb structure object of this invention The periphery wall of a ceramic honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number divided by the septum A cordierite particle and/or ceramic fiber, it consists of an alumina matrix formed with the colloidal alumina which exists among them -- both Since the ratios  $[Ao/Ac]$  of the aluminum concentration near the front face of said periphery wall ( $Ao$ ) and the aluminum concentration ( $Ac$ ) of the thickness direction core of said peripheral wall are 1.00-1.20, it is hard to produce a crack in a peripheral wall at the time of desiccation, and the aggregate serves as a pile ceramic honeycomb structure object dedropping. Since the difference of the content of the peripheral-wall thickness direction of the colloidal alumina of a periphery wall becomes large and the amounts of contraction of a colloidal alumina differ in the thickness direction in the case of the desiccation after forming a peripheral wall when  $[Ao/Ac]$  exceeds 1.20, in the peripheral-wall front face where especially the concentration of a colloidal alumina is high, it becomes easy to produce a crack here. It is because the amount of an alumina matrix becomes less than the periphery wall thickness direction core on a periphery wall front face, so a cordierite particle and/or ceramic fiber may be omitted from a periphery wall front face on the other hand when  $[Ao/Ac]$  becomes less than 1.00. If a cordierite particle and/or ceramic fiber tend to be omitted from a periphery wall front face, handling is difficult and it is not desirable from working efficiency worsening. The more desirable range of  $[Ao/Ac]$  is 1.01-1.10.

[0030]

Moreover, by combining between a cordierite particle and/or ceramic fiber firmly, and forming a peripheral-wall layer, since the periphery wall of the ceramic honeycomb structure object of this invention consists of an alumina matrix formed with a cordierite particle and/or ceramic fiber, and the colloidal alumina that exists among them, it is firm and a peripheral wall strong also against a thermal shock is formed.

[0031]

here -- the ratio  $[So/Sc]$  of the silicon concentration near the front face of said periphery wall ( $So$ ), and the silicon concentration ( $Sc$ ) of the thickness direction core of said periphery wall -- or The ratio  $[Ao/Ac]$  of the aluminum concentration near the front face of said periphery wall ( $Ao$ ) and the aluminum concentration ( $Ac$ ) of the thickness direction core of said peripheral wall So that the piece of a periphery wall blank test may be started and the cross section of a peripheral wall can be observed After grinding by embedding to the embedding resin for polish and producing the test piece for observation This test piece can be installed in a scanning electron microscope, and the element concentration of the minute-near front face range 12 of a peripheral-wall cross section as shown in drawing 3 , and the core minute range 11 can be computed using EDS (energy dispersive X-ray spectrometer). In addition, near the front face of a periphery wall points out a less than 100-micrometer field to radial [ of a honeycomb structure object ] from a peripheral-wall maximum front face.

[0032]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, it explains per gestalt of operation of this invention.

(Example 1)

Powder, such as a kaolin, talc, a silica, and an alumina, is adjusted. With a mass ratio  $SiO_2 : Al_2O_3 : 33 - 37\%$  of aluminum, and cordierite generation raw material powder which contains  $MgO:12-15\%$  48 to 52%. After adding graphite as binders, such as methyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose, lubricant, and ostomy material to this and mixing enough by dry type, ceramic \*\*\*\* which performed addition and sufficient kneading and plasticized the water of the amount of conventions was created.

[0033]

subsequently, a plastic matter -- the well-known object for extrusion molding -- after the peripheral wall 3 and the cell wall 4 considered as the Plastic solid which has the honeycomb structure formed in one by

passing a mouthpiece, the nature of cordierite ceramic honeycomb baking object with which the peripheral wall 3 with pitch 1.5mm of 0.3mm of cell wall thickness and a cell wall, an outer-diameter dimension [ of 280mm ], and an overall length of 300mm and the cell wall 4 were formed in one was acquired by adding desiccation and baking actuation. The porosity of a cell wall was 65% and average pore size was 20 micrometers.

[0034]

By carrying out processing removal of the periphery section of the acquired nature of cordierite ceramic honeycomb baking object using a cylindrical grinder, the honeycomb structure object body with an outer diameter [ of 265.7mm ] and an overall length of 300mm which has a concave was prepared for the peripheral face.

[0035]

On the other hand, the ceramic raw material of the material property shown in Table 1 and the colloid oxide distribution matter shown in Table 2 were used as coat material, it prepared with the compounding ratio shown in Table 3, and water was added and kneaded further, and it adjusted so that it might become the shape of a paste which can be applied to a honeycomb structure object body. (O) showed to Table 3, having used that whose spreading was completed easily here as spreading nature being good, and since the viscosity of a paste was high, although spreading was possible, it showed the time-consuming thing in Table 3 by (\*\*).

[0036]

[Table 1]

	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	固形分 (質量%)	化学組成(質量%)						
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
コーチェライト粉末 A	22.4	—	50.3	33.1	13.7	0.4	0.1	0.8	0.2
コーチェライト粉末 B	14.2	—	50	34.3	14.2	0.2	0.1	0.7	0.3
コロイダルシリカ	—	50	98	$\leq 0.1$	$\leq 0.1$	0.5	$\leq 0.1$	—	—
コロイダルアルミナ	—	40	$\leq 0.1$	99	$\leq 0.1$	0.3	$\leq 0.1$	—	—

[0037]

[Table 2]

	名称	主要特性
コロイド状酸化物分散物質A	メチルセルロース	2%水溶液粘度(20°C) 4Pa·s
コロイド状酸化物分散物質B	ポリビニルアルコール	4%水溶液粘度(20°C) 5.8Pa·s ケン化度 98.5mol.% 重合度 500
コロイド状酸化物分散物質C	ワックスエマルジョン	固形分40%

[0038]

[Table 3]

コード NO	骨材	コロイド状酸化物		コロイド状酸化物 分散物質		外周壁		外周壁厚さ方向 濃度比		ハニカム構造体の特性	
		種類	添加量 (質量部*1)	種類	添加量 (質量部*2)	塗布性	乾燥割れ	So/Sc	Ac/Ao	耐熱衝撃 温度	アイソ タティック 強度
1	コーチェライトA	コロイダルシリカ	7	A	0	O	X	1.22	-	X	O
2	"	"	7	A	1	O	O	1.16	-	△	O
3	"	"	7	A	5	O	O	1.13	-	O	O
4	"	"	7	A	7	O	O	1.08	-	O	O
5	"	"	7	A	14	O	O	1.06	-	O	O
6	"	"	7	A	28	O	O	1.03	-	O	O
7	"	"	7	A	40	O	O	1.02	-	O	O
8	"	"	7	A	52	△	O	1.02	-	O	O
9	"	"	2	A	14	O	O	1.08	-	O	O
10	"	"	5	A	14	O	O	1.08	-	O	O
11	"	"	10	A	14	O	O	1.09	-	O	O
12	"	"	20	A	14	O	O	1.10	-	O	O
13	"	"	30	A	14	O	O	1.09	-	O	O
14	"	"	37	A	14	O	O	1.09	-	△	O
15	"	"	7	B	14	O	O	1.05	-	O	O
16	"	"	7	C	28	O	O	1.06	-	O	O
17	コーチェライトB	コロイダルシリカ	7	A	0	O	X	1.23	-	X	O
18	"	"	7	A	1	O	O	1.18	-	△	O
19	"	"	7	A	5	O	O	1.12	-	O	O
20	"	"	7	A	7	O	O	1.10	-	O	O
21	"	"	7	A	14	O	O	1.08	-	O	O
22	"	"	7	A	28	O	O	1.07	-	O	O
23	"	"	7	A	40	O	O	1.04	-	O	O
24	"	"	7	A	52	△	O	1.02	-	O	O
23	コーチェライトA	コロイダルアルミニウム	5	A	30	O	O	-	1.05	O	O
24	"	"	10	A	20	O	O	-	1.06	O	O

\*1:骨材100質量部に対する固形分の割合  
 \*2:コロイド状酸化物の固形分100質量部に対する割合

[0039]

Subsequently, after applying the various coat material shown in Table 3 to the periphery section of a honeycomb object which has a concave in said prepared periphery section, and performing 120-degree-C hot air drying of 2 hours, the situation of the check of a peripheral wall was checked visually. It indicated to Table 3, having used as (x) that in which (O) and a check generated what did not have a check in the visual

observation result of a check here. The outer diameter of 266.7mm which made the periphery of a honeycomb object fix coat material by the thickness of 0.5mm, the overall length of 300mm, 0.3mm of cell wall thickness, and the honeycomb structure object of the pitch 1.5 of a cell wall were created by performing 850-degree-C baking of 2 hours to the ceramic honeycomb object which carried out desiccation termination.

[0040]

Next, based on automobile specification (JASO) M505-87 of the Society of Automotive Engineers of Japan issue, AISO static disruptive strength was examined for the created ceramic honeycomb structure object. While an AISO static disruptive strength trial seals both ends for an aluminum plate with a thickness of 20mm in contact with the shaft-orientations both-ends side of a ceramic honeycomb structure object based on automobile specification (JASO) M505-87 of the Society of Automotive Engineers of Japan issue What stuck the outer wall section front face with rubber with a thickness of 2mm was put into the pressurized container, water was introduced in the pressurized container, and hydrostatic pressure was applied from the outer wall section front face, and the pressure when destroying was measured and it considered as AISO static reinforcement. And AISO static reinforcement considered the desirable case of 1.5 or more MPas as success (O), the desirable case of 1.8 more or more MPas was made into (O), and rejection (x) showed the case of less than 1.5 MPas.

[0041]

Moreover, thermal shock resistance was evaluated to the acquired ceramic honeycomb structure object. The evaluation trial of thermal shock resistance inserted the ceramic honeycomb structure object into the electric furnace heated by constant temperature (room temperature of +450 degrees C), held it for 30 minutes, was quenched to the room temperature after that, and checked the existence of a crack by visual observation. Moreover, when a crack was not discovered, the temperature of an electric furnace raised 25-degree-C temperature, and the same trial was performed, and it repeated until the crack occurred. And the degree difference of maximum-temperature temperature differential (whenever [ stoving temperature ] - room temperature) with which a crack was not discovered was made into heat-resistant impact temperature. And the case where heat-resistant impact temperature was 500 degrees C or more was considered as success (\*\*), the desirable case 550 more degrees C or more was made into (O), the more desirable case 600 more degrees C or more was made into (O), and rejection (x) showed the case of less than 500 degrees C.

[0042]

Moreover, it ground by having embedded to the embedding resin for polish, and the test piece for observation was produced so that the piece of a periphery wall blank test of the ceramic honeycomb structure object which ended the AISO static trial might be started and the cross section of a peripheral wall could be observed. This test piece was installed in the scanning electron microscope (made in Hitachi, S-4500), it asked for the element concentration of the minute-near front face range 12 of an envelope cross section as shown in drawing 3, and the core minute range 11 (20micrometerx100micrometer) using EDS (energy dispersive X-ray spectrometer), and the ratio of concentration [So/Sc] or [Ao/Ac] of the peripheral-wall thickness direction was computed.

The evaluation result of the AISO static reinforcement measured above and heat-resistant impact temperature and the ratio of concentration of the peripheral-wall thickness direction were indicated to Table 3.

[0043]

coat material -- NO.1-8 carry out 7 mass sections addition of the colloidal silica by solid content to the cordierite powder A100 mass section, and further, to the solid content 100 mass section of colloidal silica, 0 - 52 mass section comes out comparatively, and they blend the colloid oxide distribution matter A. the coat material which did not have addition of the colloid distribution matter A among the acquired honeycomb structure objects -- the check occurred, [So/Sc] of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration was over 1.20, and the thing of NO.1 had the large silica concentration difference of a peripheral-wall front face and a peripheral-wall core. For this reason, the check occurred and the judgment of heat-resistant impact temperature was rejection (x) further. the coat material by which the colloid distribution matter A was added on the other hand -- the honeycomb structure object of NO.2-8 did not generate the check, but since it was in 1.00 - 1.20 of [So/Sc] \*\* of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration, heat-resistant impact temperature was (\*\*) of success, (O), or (O), and AISO static reinforcement was also (O) of success, or (O). Especially, since the rate of the colloid oxide distribution matter of as opposed to the solid content 100 mass section of a colloid oxide in a coat material NO.3-7 honeycomb-structure object was 5 - 50 mass section, the spreading nature of fitness (O) and heat-resistant

impact temperature was (O) of success, or (O), and AISI static reinforcement was also (O) of success, or (O). the coat material which blended the colloid oxide distribution matter A exceeding 50 mass sections to the solid content 100 mass section of colloidal silica -- the evaluation of spreading nature of the honeycomb structure object of NO.8 was (\*\*). Furthermore, since the rate of the colloid oxide distribution matter to the solid content 100 mass section of a colloid oxide was 7 - 30 mass section, the coat material NO.4-6 honeycomb-structure object was (O) of success of heat-resistant impact temperature and AISI static reinforcement.

[0044]

coat material -- NO.9-14 carried out 2-37 mass section addition of the colloidal silica by solid content to the cordierite powder A100 mass section, to the solid content 100 mass section of colloidal silica, 14 mass sections came out comparatively and the colloid oxide distribution matter A has blended. Since the colloid oxide distribution matter with which any honeycomb structure object consists of a colloid oxide and a water-soluble organic substance was the coat material by which optimum dose addition was carried out, spreading nature fitness (O) and a check were not generated, either, but [So/Sc] of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration is 1.00-1.20, and AISI static reinforcement was [ heat-resistant impact temperature was (\*\*)] of success, (O), or (O), and ] also (O) of success, or (O). inside -- coat material -- since the honeycomb structure object of NO.10-13 was 5 - 35 mass section of the range where the content rate of the solid content of a colloid oxide to the cordierite aggregate 100 mass section is desirable and it was 14 mass sections of the range where the rate of the colloid oxide distribution matter to the solid content 100 mass section of a colloid oxide is more desirable, heat-resistant impact temperature and AISI static reinforcement of the judgment were success (O)

[0045]

coat material -- NO.15-16 carry out 7 mass sections addition of the colloidal silica by solid content to the cordierite powder A100 mass section, and further, to the solid content 100 mass section of colloidal silica, 14 and 28 mass sections come out comparatively, and they blend the colloid oxide distribution matter B and C. [So/Sc] of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration was 1.00-1.20, and the honeycomb structure object acquired from the colloid oxide distribution matter with which both consist of a colloid oxide and a water-soluble organic substance being included in coat material did not generate spreading nature fitness (O) and a check, either, but was (O) of success of heat-resistant impact temperature and AISI static reinforcement further.

[0046]

coat material -- except for NO.17-24 having used the cordierite powder B -- coat material -- what was blended like NO.1-8 -- it is -- a test result -- coat material -- the same result as NO.1-8 was obtained. the coat material which did not have addition of the colloid distribution matter A among the acquired honeycomb structure objects -- the check occurred, [So/Sc] of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration was over 1.20, and the thing of NO.17 had the large silica concentration difference of a peripheral-wall front face and a peripheral-wall core. For this reason, the check occurred and the judgment of heat-resistant impact temperature was rejection (x) further. the coat material by which the colloid distribution matter A was added on the other hand -- the honeycomb structure object of NO.18-24 did not generate the check, but since it was in 1.00 - 1.20 of [So/Sc] \*\* of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration, heat-resistant impact temperature was (\*\*) of success, (O), or (O), and AISI static reinforcement was also (O) of success, or (O). Especially, since the rate of the colloid oxide distribution matter of as opposed to the solid content 100 mass section of a colloid oxide in a coat material NO.19-23 honeycomb-structure object was 5 - 50 mass section, the spreading nature of fitness (O) and heat-resistant impact temperature was (O) of success, or (O), and AISI static reinforcement was also (O) of success, or (O). the coat material which blended the colloid oxide distribution matter A exceeding 50 mass sections to the solid content 100 mass section of colloidal silica -- the evaluation of spreading nature of the honeycomb structure object of NO.24 was (\*\*). Furthermore, since the rate of the colloid oxide distribution matter to the solid content 100 mass section of a colloid oxide was 7 - 30 mass section, the coat material NO.20-22 honeycomb-structure object was (O) of success of heat-resistant impact temperature and AISI static reinforcement.

[0047]

moreover, coat material NO. -- 25 and 26 -- the cordierite powder A100 mass section -- receiving -- a colloidal alumina -- solid content -- 5 -- and 10 mass sections addition is carried out, further, to the solid content 100 mass section of a colloidal alumina, 30 and 20 mass sections come out comparatively, and the colloid oxide distribution matter A is blended. Since both colloid oxide distribution matter which consists of

a colloid oxide and a water-soluble organic substance was in coat material by optimum dose \*\*\*\*\*, in the spreading nature fitness (O) of coat material, a check did not occur, but [Ao/Ac] of the peripheral-wall thickness direction ratio of concentration was 1.00-1.20, and the acquired honeycomb structure object was (O) of success of heat-resistant impact temperature and AISI static reinforcement.

[0048]

Although the example of a production process of drawing 1 (a) which has a concave in a peripheral face by carrying out processing removal of the periphery section of a nature of cordierite ceramic honeycomb baking object and which forms a peripheral wall in the peripheral face of a honeycomb structure object explained the above If it carries out from the operation effectiveness of this invention, after carrying out processing removal of the periphery section of a nature of cordierite ceramic honeycomb desiccation object, by carrying out baking Even if it adopts the production process of drawing 1 (b) which forms a peripheral wall as the peripheral face of the honeycomb structure object which has a concave in a peripheral face, it cannot be overemphasized that the same result is obtained.

[0049]

#### [Effect of the Invention]

As mentioned above, according to the coat material for forming the peripheral wall of the ceramic honeycomb structure object of this invention as explanation In a desiccation process since coat material contains appropriately the aggregate, a colloid oxide, and the colloid oxide distribution matter While being able to prevent the crack of the peripheral wall for which the concentration difference of the configuration element of the peripheral-wall thickness direction stops being able to generate easily and which is generated at a desiccation process, the coat material which can form the periphery wall having thermal shock resistance, reinforcement, and dependability of a ceramic honeycomb structure object can be offered.

Moreover, while being able to make high the mechanical strength of a ceramic honeycomb structure object by using the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of this invention in addition to the effectiveness of the coat material of above-mentioned this invention, the ceramic honeycomb structure object whose dimensional accuracy of a peripheral wall improved can be acquired.

Furthermore, according to the ceramic honeycomb structure object of this invention, since the concentration difference of the oxide matrix formed with the colloid oxide is small near the front face of a peripheral wall, and between a core, it is hard to produce a crack in a peripheral wall at the time of desiccation, and the ceramic honeycomb structure having thermal shock resistance, reinforcement, and dependability can be acquired.

#### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is process drawing of the gestalt of operation.

[Drawing 2] It is the perspective view of a honeycomb structure object.

[Drawing 3] It is the schematic drawing showing the analysis part at the time of computing the thickness direction ratio of concentration of the peripheral wall of a honeycomb structure object.

#### [Description of Notations]

1: Honeycomb structure object

2: Cel

3: Peripheral wall

4: Cell wall

11: The core minute range of a peripheral-wall cross section

12: The minute-near front face range of a peripheral-wall cross section

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

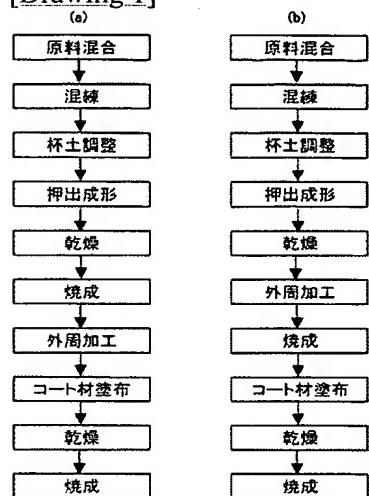
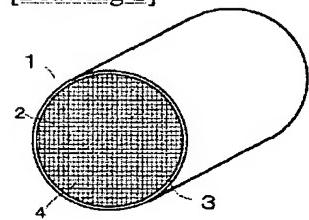
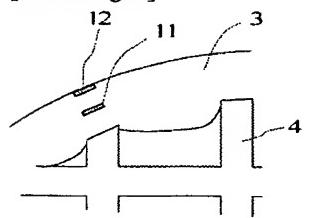
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75524

(P2004-75524A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C04B 41/91**  
**B01D 39/00**  
**B01D 39/20**  
**B01D 53/86**  
**B01J 35/04**

F 1

**C04B 41/91**  
**B01D 39/00**  
**B01D 39/20**  
**B01J 35/04**  
**B01J 35/04**

Z  
B  
D  
301F  
301P

4D019  
4D048  
4D058  
4D075  
4G069

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-171350 (P2003-171350)

(22) 出願日

平成15年6月16日 (2003.6.16)

(31) 優先権主張番号

特願2002-175373 (P2002-175373)

(32) 優先日

平成14年6月17日 (2002.6.17)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人

000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者

諏訪部 博久

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘11番地 日立金属

株式会社素材研究所内

岡崎 俊二

福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立

金属株式会社九州工場内

F ターム (参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BD01

CA01 CB04 CB06

4D048 BA01X BA03X BA06X BA10X BA41X

BB02 BB11

4D058 JA32 JB06 SA08 TA06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミックハニカム構造体の製造方法、コート材、及びセラミックハニカム構造体

## (57) 【要約】

【課題】外周壁を形成するコート材を適切に選択することで、乾燥時に外周壁に発生する割れの問題を解決し、耐熱衝撃性、強度、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【解決手段】セラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材がコーチェライト粒子及び/又はセラミックファイバーと、コロイド状酸化物を主成分として、前記コーチェライト粒子及び/又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3~35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記コート材がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分として、前記コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むことを特徴とする請求項1に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記コロイド状酸化物分散物質の少なくとも50質量%以上が水溶性有機物質であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

## 【請求項 4】

骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材。

## 【請求項 5】

コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分として、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部及びコロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むことを特徴とする請求項4に記載のセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材。

20

## 【請求項 6】

隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(S<sub>0</sub>)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(S<sub>c</sub>)の比[S<sub>0</sub>/S<sub>c</sub>]が1.00～1.20であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

30

## 【請求項 7】

隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミニナにより形成されたアルミニナマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(A<sub>0</sub>)と前記外周壁の中心部のアルミニウム濃度(A<sub>c</sub>)の比[A<sub>0</sub>/A<sub>c</sub>]を1.00～1.20としていることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックハニカム構造体の外周壁の製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来技術】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガスに含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルターが使用されている。

図2はハニカム構造体の斜視図である。図2に示すように、通常、ハニカム構造体1は、外周壁3と、この外周壁3の内周側に各々直交するセル壁4により形成された多数のセル

50

2を有する。そして、八ニカム構造体1は、金属製収納容器(図示せず)内で動かないよう、収納容器内周面と八ニカム構造体の外周壁外周面との間に配置された把持部材により強固に把持されて収納されている。

### 【0003】

八ニカム構造体1は、従来、以下の工程で製造されている。

コージェライト生成原料粉末と、成形助剤、造孔剤と水を、混合、混練して得たセラミック土を特殊金型を通じて押出成形することにより、外周壁3やセル壁4が形成された八ニカム構造を有する成形体を得る。次に、乾燥炉で、成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、更に焼成炉により、成形体中のバインダ等の成形助剤等を除去した後、所定温度下で焼成して、所定の形状と強度を持ち、セル壁4に微細な細孔を持つ八ニカム構造体1を得ていた。10

### 【0004】

ディーセルエンジン用の、例えば、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミック八ニカム構造体や、セル壁4の厚さが0.2mm以下と薄い八ニカム構造体1を製造する場合、押出成形時に、成形体の自重が大きすぎたり、成形体自身の強度が不十分であったりすることから、自重を支えきれず、外周壁3の周縁部のセル壁4が潰れたり変形し、焼成後に所定の強度が得られないという問題があった。

### 【0005】

この問題を解決するため、特許文献1に記載の発明では、図1(a)にその製造工程を示すように、コージェライト化原料に成形助剤及び/又は造孔材を加えて調合し、混合混練し押出成形可能に可塑化し、このセラミック杯土を押出成形、乾燥、焼成して八ニカム構造を有する焼成体とした後、この八ニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工によって所定寸法より小さくする除去加工を行い、除去加工した周縁にコーティング材を塗布、乾燥、硬化させて外壁部を形成する方法が開示されている。この発明によれば、八ニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工で除去しているので、外周壁の周縁部の変形したセルを除くことができるため、八ニカム構造体の機械的強度を高くできる、としている。また八ニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外皮を形成することにより、寸法精度が向上される、としている。そしてこの従来の発明において使用される外壁部を形成するためのコーティング材として、セラミックファイバーと無機バインダーとを使用すると外壁部の強度を高くすることができます、更にコーティング材に八ニカム構造体本体と同種の例えはコージェライト粉末を添加すると八ニカム構造を有する焼成体との熱膨張係数差を少なくすることができますので好ましいとしている。2030

### 【0006】

更に、上記のような構成の八ニカム構造体における、外壁部の八ニカム構造体本体からの耐剥離性を改善して、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた八ニカム構造体を得るために、特許文献2では、外壁部(外殼層)がコージェライト粒子及び/又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミニウムにて形成された非晶質酸化物マトリックスとから構成してなることを特徴とするセラミック八ニカム構造体の発明が開示されている。この発明によれば、軸方向に伸びる凹部を外周面に有する八ニカム本体を用い、この凹溝にコージェライト骨材と無機バインダーからなるコート材を充填して外殼層を設けていることから、八ニカム構造体に有効な補強をしつつ、使用中に外殼層であるコート層の剥離による八ニカム構造体の強度低下を防止し、且つ八ニカム構造体の補強の際に惹起される八ニカム構造体の熱衝撃強度の低下を効果的に抑制せしめることができるとしている。そしてこの発明で使用されるコート材は、外殼層と八ニカム構造体本体の熱膨張係数差を小さくし、熱応力により外殼層にクラックが発生するのを防止するため、コージェライト粒子及び/又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミニウムからなるコロイド酸化物とを主成分として含み、且つコロイド状酸化物を、前記コージェライト粒子及び/又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3~35重量部の割合で配合せしめている。4050

【0007】

【特許文献1】

特開平3-275309号公報

【特許文献2】

特開平5-269388号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の特許文献2に記載の発明によれば、その基本構成から、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミックハニカム構造体や、セル壁の厚さが0.2mm以下と薄いハニカム構造体を押出成形する際に発生する、外周壁の周縁部のセル壁が潰れたり変形したりする問題は解消できるものの、さらに以下のような問題点があった。

10

【0009】

ハニカム焼成体の周縁部を加工により予め除去し、外周面に凹溝が形成されたハニカム構造体本体の外周面にコート材を塗布する際には、コート材はコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナからなるコロイド状酸化物とを主成分として含み、ハニカム本体への被覆の作業性を考慮して、有機ペイント等の粘度調整剤等の助剤や水が適宜、必要に応じて配合せしめられた上で、はけ塗り、ティッピング法、スフレーコート等の方法でハニカム本体への塗布がなされる。その後、乾燥操作さらに必要に応じて焼成操作が行われ、外周壁がハニカム本体に固着されるのであるが、この乾燥操作の際に外周壁層に割れが発生するという問題があった。

20

【0010】

このように乾燥工程で外周壁に割れが発生すると、その後に焼成操作を行っても、一度開口した割れを塞ぐことはできず、ハニカム構造体の外周壁に割れが残留するのである。このような割れのある外周壁を有するハニカム構造体を、排気ガス浄化用触媒担体や微粒子捕集用フィルタとして使用すると、高温の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動等の機械的衝撃により、割れがハニカム構造体本体にまで進展し、ついにはセラミックハニカム構造体が金属製収納容器内で脱落し、排ガス浄化が出来なくなることもあり、実質的に使用できないのである。そのため、現実には、製品の工程内検査で不合格判定となり、廃棄される。

30

【0011】

従って本発明の目的は、外周壁を形成するコート材を適切に選択することで、乾燥時に外周壁に発生する割れの問題を解決し、強度、耐熱衝撃性、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記乾燥時における外周壁の割れの発生原因につき、鋭意検討を行った。その結果、外周に塗布したコート層を乾燥する際に、外周壁厚さ方向中心部から外周面への水分の移動（蒸発）が起り、その水分の移動に伴いコロイド状酸化物も、外周壁表面側に移動し、外周壁表面と外周壁厚さ方向中心部でコロイド状酸化物濃度に差が生じる。このコロイド状酸化物は水分を多量に含有しており、乾燥時に大幅に収縮を起すことから、外周壁内のコロイド状酸化物の濃度差に伴い、外周壁の収縮量に差が生じて、コロイド状酸化物の濃度の高い外周壁外表面の収縮が大きくなり、割れが発生することが主要原因であることをつきとめた。本発明者らは、このコロイド状酸化物の移動を制御することができれば、このような外周壁の乾燥時の割れは生じにくいくと考え、本発明に想到した。

40

【0013】

すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法は、セラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とする。

【0014】

50

また本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分とし、前記コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むと良い。

更に、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法においてコロイド状酸化物分散物質は少なくとも50質量%以上が水溶性有機物質であると良い。

#### 【0015】

本発明のコート材は、セラミックハニカム構造体の製造方法に用いられるコート材で骨材、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を含むことをその特徴とする。  
10

また、本発明のコート材は、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分とし、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部及びコロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むと良い。

#### 【0016】

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(S<sub>O</sub>)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(S<sub>C</sub>)の比[S<sub>O</sub>/S<sub>C</sub>]が1.0～1.20であることを特徴とする。  
20

#### 【0017】

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミニウムにより形成されたアルミニナマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(A<sub>O</sub>)と前記外周壁部の中心部のアルミニウム濃度(A<sub>C</sub>)の比[A<sub>O</sub>/A<sub>C</sub>]が1.0～1.20であることを特徴とする。  
30

#### 【0018】

##### 【作用】

本発明の作用、効果について説明する。

本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材は、コロイド状酸化物を含んでいることから、セラミックス骨材の間を強固に結合して外周壁層を形成することにより、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。さらにコロイド状酸化物分散物質を含んでいることから、コート材塗布後の乾燥工程において外周壁部から水分が急激に蒸発する際にも、コロイド状酸化物分散物質が水分の移動に伴うコロイド状酸化物の外周壁部表面への移動を防止し、外周壁部外表面と外周壁部厚さ方向中心部のコロイド状酸化物の濃度差が大きくならないように作用するため、乾燥時の収縮量の差に伴いコート層に割れが発生することを防ぐことができる。更に、本発明のセラミックハニカム構造体の場合には、コロイド状酸化物から形成される酸化物マトリックスの外周壁部表面と外周壁部中心部の間の濃度差が小さいことから、耐熱衝撃性を改善させることができる。  
40

#### 【0019】

ここでコート材がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含む場合には、特に上記したように、コロイド状酸化物が外周壁部表面へ移動するのを防止し、乾燥時の割れを確実に防止できると共に、耐熱衝撃性を改善する効果が大きい。

10

20

30

40

50

## 【0020】

コート材がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部の割合で含むと良いのは3質量%未満では、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーの骨材の間を強固に結合できないう�もあるからであり、また35質量%を超えると、外周壁の熱特性が悪くなり、焼成時や使用中の熱衝撃により外周壁に亀裂が入りやすくなることがあるからである。より好みのコロイド状酸化物の含有量は、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で7～20質量部の割合である。

## 【0021】

また、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むと良いのは、コロイド状酸化物分散物質が5質量部未満では、コート材塗布後の乾燥時に、水分蒸発に伴うコロイド状酸化物の移動を抑制する効果が小さく、コロイド状酸化物から形成される酸化物マトリックスの外周壁部内での濃度差が大きくなり、耐熱衝撃性が低下し、熱衝撃試験時に外周壁部に割れが発生することもあるからである。コロイド状酸化物分散物質が50質量部を超えると、コート材の粘度が高くなり、コート材の塗布作業が難しくなり、八ニカム構造体の周縁部を加工により除去した後の、外周面に形成される、軸方向に伸びる凹部に、コート材を充填することが困難となり、強度が低下することもあるからである。更に好みのコロイド状酸化物分散物質の含有量は前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して7～30質量部の割合である。尚、コロイド状酸化物分散物質としては、少なくとも50質量%以上が水溶性有機物質であるとコート材塗布の作業性の良好なコート材が得られ、且つ、外周壁部の乾燥時にも水分蒸発に伴うコロイド状酸化物の移動を抑制する効果が大きく、外周壁部に割れが入りにくいことから好みである。より好みは20℃での2%水溶液粘度が20Pa·s以下の水溶性セルロース誘導体である。

## 【0022】

また、本発明のコート材には、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーが用いられるといいが、八ニカム本体がコーチェライト質セラミックスの場合はコーチェライト粒子が外周壁との熱膨張係数を小さくできることから適している。更には、コーチェライト粒子がコーチェライト質セラミック八ニカム本体を粉碎して作製したものであると、更に熱膨張係数差が小さくできることから好みである。その理由は、外周壁と八ニカム本体の熱膨張係数の差が大きいと、八ニカム構造体が高温の排気ガスに曝された際に、外周壁と八ニカム本体の間に熱膨張係数差に基づく熱応力が発生し、外周壁に亀裂の入ることがあるからである。

## 【0023】

また、コーチェライト粒子からなる骨材に代えて、その一部に非晶質シリカ、アルミナ等からなるセラミックファイバーを用いると、アスペクト比の大きいセラミックファイバーで亀裂の進展が阻止できることから、外周壁の亀裂発生に対して、より効果的である。また本発明のセラミック八ニカム構造体の製造方法は、コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含んでいても、上記のセラミックファイバー、或いはセメント等の耐熱性を有する骨材を含有しても良いが、これらに限定されるものではない。

## 【0024】

本発明のセラミック八ニカム構造体の製造方法は、上記したように本発明のコート材を用いる効果に加えて、八ニカム構造を有する焼成体の外周壁とその周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成することから、外周壁の周縁部の変形したセルを除くことができるため、八ニカム構造体の機械的強度を高めます。また八ニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、加工により真円度を高めた後に外周壁部を形成することにより、寸法精度が向上される。

## 【0025】

10

20

30

40

50

更に、コート材塗布後の乾燥後に焼成操作を施すことにより、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物が周縁部を加工により除去されたセラミック八ニカム構造体本体の外周面の凹溝に固着され、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。

#### 【0026】

更には、八ニカム本体がコーチェライト質セラミックスで形成されると、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物を主成分とするコート材から形成される外周壁との熱膨張係数差が小さくできることから好ましい。その理由は、外周壁と八ニカム本体の熱膨張係数の差が大きいと、八ニカム構造体が高温の排気ガスに曝された際に、外周壁と八ニカム本体の間に熱膨張係数差に基づく熱応力が発生し、外周壁に亀裂の入ることがあるからである。10

#### 【0027】

また、本発明のセラミック八ニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミック八ニカム構造体の外周壁部がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(SO)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(SC)の比[SO/SC]が1.00～1.20であることから、乾燥時に外周壁に割れが生じにくく、外周壁のコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーからなる骨材が脱落しにくいセラミック八ニカム構造体となる。ここで、[SO/SC]が1.20を超えると、外周壁を形成した後の乾燥の際に、外周壁部のコロイダルシリカの外周壁厚さ方向の含有量の差が大きくなり、コロイダルシリカの収縮量が外周壁部の厚さ方向で異なるために、特にコロイダルシリカの濃度が高い外周壁部表面において割れが生じ易くなる。一方[SO/SC]が1.00未満となると、シリカマトリックスの量が外周壁部厚さ方向中心部より外周壁部表面で少なくなるため、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁表面から脱落することもあるからである。コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁表面から脱落し易いと、ハンドリングが難しく、作業効率が悪くなることから好ましくない。[SO/SC]のより好ましい範囲は1.01～1.10である。20

#### 【0028】

また、本発明のセラミック八ニカム構造体の外周壁部は、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなることから、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーの間を強固に結合して外周壁層を形成することにより、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。30

#### 【0029】

また、本発明のセラミック八ニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミック八ニカム構造体の外周壁部がコーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミニウムにより形成されたアルミニナマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(AO)と前記外周壁の厚さ方向中心部のアルミニウム濃度(AC)の比[AO/AC]が1.00～1.20であることから、乾燥時に外周壁に割れが生じにくく、骨材が脱落しにくいセラミック八ニカム構造体となる。ここで、[AO/AC]が1.20を超えると、外周壁を形成した後の乾燥の際に、外周壁部のコロイダルアルミニウムの外周壁厚さ方向の含有量の差が大きくなり、コロイダルアルミニウムの収縮量が厚さ方向で異なるために、特にコロイダルアルミニウムの濃度が高い外周壁表面において割れが生じ易くなる。一方[AO/AC]が1.00未満となると、アルミニナマトリックスの量が外周壁部厚さ方向中心部より外周壁部表面で少なくなるため、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁部表面から脱落することもあるからである。コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁部表面から脱落し易いと、ハンドリングが難しく、作業効率が悪くなることから好ましくない。[AO/AC]のより好ましい範囲は1.01～1.10である。40

## 【0080】

また、本発明のセラミック八ニカム構造体の外周壁部は、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミナにより形成されたアルミナマトリックスからなることから、コーチェライト粒子及び／又はセラミックファイバーの間を強固に結合して外周壁層を形成することにより、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。

## 【0081】

ここで、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(S<sub>O</sub>)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(S<sub>C</sub>)の比[S<sub>O</sub>/S<sub>C</sub>]或いは、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(A<sub>O</sub>)と前記外周壁の厚さ方向中心部のアルミニウム濃度(A<sub>C</sub>)の比[A<sub>O</sub>/A<sub>C</sub>]は、外周壁部から試験片を切り出し、外周壁の断面が観察できるように、研磨用埋め込み樹脂に埋め込み、研磨を行って観察用の試験片を作製した後に、この試験片を走査型電子顕微鏡に設置し、図3に示すような外周壁断面の表面近傍微小範囲12及び中心部微小範囲11の元素濃度をEDS(エネルギー分散型X線検出器)を用いて算出することができます。なお、外周壁部の表面付近とは、外周壁最表面から、八ニカム構造体の半径方向に100μm以内の領域を指す。

## 【0082】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき説明する。

## (実施例1)

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、SiO<sub>2</sub>：48～52%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：33～37%、MgO：12～15%を含むようなコーチェライト生成原料粉末とし、これにメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のバインダー、潤滑剤、造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、規定量の水を添加、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作成した。

## 【0083】

次いで、土を公知の押出成形用口金を通過させることにより、外周壁3とセル壁4とが一体に形成された八ニカム構造を有する成形体とした後、乾燥、焼成操作を加えることにより、セル壁厚0.3mm、セル壁のピッチ1.5mm、外径寸法280mm、全長300mmの外周壁3とセル壁4とが一体に形成されたコーチェライト質セラミック八ニカム焼成体を得た。セル壁の気孔率は65%、平均細孔径は20μmであった。

## 【0084】

得られたコーチェライト質セラミック八ニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mmの八ニカム構造体本体を準備した。

## 【0085】

一方、コート材として、表1に示す材料特性のセラミック原料、表2に示すコロイド状酸化物分散物質を使用し、表3に示す配合比で調合し、更に水を加えて混練し、八ニカム構造体本体に塗布可能なペースト状になるように調整した。ここで塗布が容易にできたものを塗布性良好として表3に(○)で示し、ペーストの粘度が高いため、塗布は可能であるものの手間がかかったものを表3に(△)で示した。

## 【0086】

## 【表1】

10

20

30

40

	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	固形分 (質量%)	化学組成(質量%)						
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
コーチェライト粉末 A	22.4	—	50.3	33.1	13.7	0.4	0.1	0.8	0.2
コーチェライト粉末 B	14.2	—	50	34.3	14.2	0.2	0.1	0.7	0.3
コロイダルシリカ	—	50	98	$\leq 0.1$	$\leq 0.1$	0.5	$\leq 0.1$	—	—
コロイダルアルミナ	—	40	$\leq 0.1$	99	$\leq 0.1$	0.3	$\leq 0.1$	—	—

【0037】

【表2】

10

	名称	主要特性
コロイド状酸化物分散物質A	メチルセルロース	2%水溶液粘度(20°C) 4Pa·s
コロイド状酸化物分散物質B	ポリビニルアルコール	4%水溶液粘度(20°C) 5.8Pa·s ケン化度 98.5mol.% 重合度 500
コロイド状酸化物分散物質C	ワックスエマルジョン	固形分40%

【0038】

【表3】

コート材 NO	骨材	コロイド状酸化物		コロイド状酸化物 分散物質		外周壁		外周壁厚さ方向 濃度比		ハニカム構造体の特性	
		種類	添加量 (質量部*1)	種類	添加量 (質量部*2)	塗布性	乾燥割れ	So/Sc	Ac/Ao	耐熱衝撃 温度	アイソスタティック 強度
1	コージェライトA	コロイダルシリカ	7	A	0	○	×	1.22	-	×	○
2	"	"	7	A	1	○	○	1.16	-	△	○
3	"	"	7	A	5	○	○	1.13	-	○	○
4	"	"	7	A	7	○	○	1.08	-	○	○
5	"	"	7	A	14	○	○	1.06	-	○	○
6	"	"	7	A	28	○	○	1.03	-	○	○
7	"	"	7	A	40	○	○	1.02	-	○	○
8	"	"	7	A	52	△	○	1.02	-	○	○
9			2	A	14	○	○	1.08	-	○	○
10	"	"	5	A	14	○	○	1.08	-	○	○
11	"	"	10	A	14	○	○	1.09	-	○	○
12	"	"	20	A	14	○	○	1.10	-	○	○
13	"	"	30	A	14	○	○	1.09	-	○	○
14			37	A	14	○	○	1.09	-	△	○
15	"	"	7	B	14	○	○	1.05	-	○	○
16	"	"	7	C	28	○	○	1.06	-	○	○
17	コージェライトB	コロイダルシリカ	7	A	0	○	×	1.23	-	×	○
18	"	"	7	A	1	○	○	1.18	-	△	○
19			7	A	5	○	○	1.12	-	○	○
20	"	"	7	A	7	○	○	1.10	-	○	○
21	"	"	7	A	14	○	○	1.08	-	○	○
22	"	"	7	A	28	○	○	1.07	-	○	○
23			7	A	40	○	○	1.04	-	○	○
24	"	"	7	A	52	△	○	1.02	-	○	○
23	コージェライトA	コロイダルアルミニウム	5	A	30	○	○	-	1.05	○	○
24	"	"	10	A	20	○	○	-	1.06	○	○

\*1:骨材100質量部に対する固形分の割合  
\*2:コロイド状酸化物の固形分100質量部に対する割合

## 【0039】

次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、表3に示す各種コート材を塗布したうえで、120℃2時間の熱風乾燥を行った後、外周壁の乾燥割れの状況を目視で確認した。ここで乾燥割れの目視観察結果を、乾燥割れがなかったものを(○)、乾燥割れが発生したものを(×)として表3に記載した。乾燥終了したセラミックハニカム体に対して、850℃2時間の焼成を行うことにより、コート材をハニカム体の外周に0.5mmの厚さで固着させた外径26.6.7mm、全長300mm、セル壁厚0.8

mm、セル壁のピッチ1.5の八ニカム構造体を作成した。

【0040】

次に作成したセラミック八ニカム構造体を、社団法人自動車技術会発行の自動車規格（JASO）M505-87に基づき、アイソスタティック破壊強度の試験を行った。アイソスタティック破壊強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格（JASO）M505-87に基づき、セラミック八ニカム構造体の軸方向両端面に厚さ20mmのアルミ板を当接して両端を密閉するとともに、外壁部表面を厚さ2mmのゴムで密着したものと、圧力容器に入れ、圧力容器内に水を導入して、外壁部表面から静水圧を加え、破壊したときの圧力を測定して、アイソスタティック強度とした。そして、アイソスタティック強度が1.5MPa以上の好ましい場合を合格（○）とし、さらに1.8MPa以上の好ましい場合を（◎）とし、1.5MPa未満の場合を不合格（×）で示した。  
10

【0041】

また、得られたセラミック八ニカム構造体に対して、耐熱衝撃性の評価を行った。耐熱衝撃性の評価試験は、一定温度（室温+450℃）に加熱された電気炉中にセラミック八ニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷し、目視観察でクラックの有無を確認した。また、クラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25℃温度を上昇させ同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。そしてクラックが発見されなかつた最高温度差温度差（加熱温度-室温）を耐熱衝撃温度とした。そして、耐熱衝撃温度が500℃以上の場合を合格（△）とし、さらに550℃以上の好ましい場合を（○）とし、更に600℃以上のより好ましい場合を（◎）とし、500℃未満の場合を不合格（×）で示した。  
20

【0042】

また、アイソスタティック試験を終了したセラミック八ニカム構造体の外周壁部から試験片を切り出し、外周壁の断面が観察できるように、研磨用埋込み樹脂に埋め込み、研磨を行って観察用の試験片を作製した。この試験片を走査型電子顕微鏡（日立製、S-4500）に設置し、図8に示すような外皮断面の表面近傍微小範囲12及び中心部微小範囲11（20μm×100μm）の元素濃度をEDS（エネルギー分散型X線検出器）を用いて求め、外周壁厚さ方向の濃度比[S<sub>O</sub>/S<sub>C</sub>]或いは[A<sub>O</sub>/A<sub>C</sub>]を算出した。

以上測定したアイソスタティック強度、耐熱衝撃温度の評価結果、外周壁厚さ方向の濃度比を表8に記載した。  
30

【0043】

コート材NO.1～8は、コーチェライト粉末A100質量部に対してコロイダルシリカを固形分で7質量部添加し、さらにコロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して0～52質量部の割合で配合したものである。得られた八ニカム構造体のうち、コロイド状分散物質Aの添加のなかったコート材NO.1のものは、乾燥割れが発生し、外周壁厚さ方向濃度比の[S<sub>O</sub>/S<sub>C</sub>]が1.20を超えており、外周壁表面と外周壁中心部のシリカ濃度差が大きかった。このため、乾燥割れが発生し、更に耐熱衝撃温度の判定は不合格（×）であった。一方、コロイド状分散物質Aが添加されたコート材NO.2～8の八ニカム構造体は、乾燥割れは発生せず、外周壁厚さ方向濃度比の[S<sub>O</sub>/S<sub>C</sub>]が1.00～1.20内であることから、耐熱衝撃温度は合格の（△）、（○）或いは（◎）であり、アイソスタティック強度も合格の（○）或いは（◎）であった。中でも、コート材NO.3～7八ニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が5～50質量部であることから、塗布性が良好（○）、耐熱衝撃温度は合格の（○）或いは（◎）で、アイソスタティック強度も合格の（○）或いは（◎）であった。コロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して50質量部を越えて配合した、コート材NO.8の八ニカム構造体は、塗布性の評価は（△）であった。更に、コート材NO.4～6八ニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が7～30質量部であることから、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の（◎）であった。  
40

## 【0044】

コート材NO. 9～14は、コーチェライト粉末A 100質量部に対してコロイダルシリカを固形分で2～37質量部添加したものであり、コロイド状酸化物分散物質Aはコロイダルシリカの固形分100質量部に対して14質量部の割合で配合している。いずれの八ニカム構造体も、コロイド状酸化物及び水溶性有機物質からなるコロイド状酸化物分散物質が適量添加されたコート材であることから、外周壁厚さ方向濃度比の $[S_0/S_c]$ が1.00～1.20であり、塗布性良好(○)、乾燥割れも発生せず、耐熱衝撃温度は合格の(△)、(○)或いは(◎)であり、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。中でも、コート材NO. 10～13の八ニカム構造体は、コーチェライト骨材100質量部に対するコロイド状酸化物の固形分の含有割合が好ましい範囲の5～35質量部であり、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合がより好ましい範囲の14質量部であることから、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも、判定は合格(◎)であった。

## 【0045】

コート材NO. 15～16は、コーチェライト粉末A 100質量部に対してコロイダルシリカを固形分で7質量部添加し、さらにコロイド状酸化物分散物質B、及びCをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して14、及び28質量部の割合で配合したものである。両者ともコロイド状酸化物及び水溶性有機物質からなるコロイド状酸化物分散物質をコート材に含んでいることから、得られた八ニカム構造体は、外周壁厚さ方向濃度比の $[S_0/S_c]$ が1.00～1.20であり、塗布性良好(○)、乾燥割れも発生せず、更に、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

## 【0046】

コート材NO. 17～24はコーチェライト粉末Bを使用した以外は、コート材NO. 1～8と同様に配合したもので、試験結果はコート材NO. 1～8と同様の結果が得られた。

得られた八ニカム構造体のうち、コロイド状分散物質Aの添加のながったコート材NO. 17のものは、乾燥割れが発生し、外周壁厚さ方向濃度比の $[S_0/S_c]$ が1.20を超えてあり、外周壁表面と外周壁中心部のシリカ濃度差が大きかった。このため、乾燥割れが発生し、更に耐熱衝撃温度の判定は不合格(×)であった。一方、コロイド状分散物質Aが添加されたコート材NO. 18～24の八ニカム構造体は、乾燥割れは発生せず、外周壁厚さ方向濃度比の $[S_0/S_c]$ が1.00～1.20内であることから、耐熱衝撃温度は合格の(△)、(○)或いは(◎)であり、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。中でも、コート材NO. 19～23八ニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が5～50質量部であることから、塗布性が良好(○)、耐熱衝撃温度は合格の(○)或いは(◎)で、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。コロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して50質量部を越えて配合した、コート材NO. 24の八ニカム構造体は、塗布性の評価は(△)であった。更に、コート材NO. 20～22八ニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が7～30質量部であることから、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

## 【0047】

またコート材NO. 25及び26はコーチェライト粉末A 100質量部に対してコロイダルアルミナを固形分で5及び10質量部添加し、さらにコロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルアルミナの固形分100質量部に対して30及び20質量部の割合で配合したものである。両者ともコロイド状酸化物及び水溶性有機物質からなるコロイド状酸化物分散物質をコート材に適量含んでいることから、コート材の塗布性良好(○)で、乾燥割れが発生せず、得られた八ニカム構造体は、外周壁厚さ方向濃度比の $[A_0/A_c]$ が1.0～1.20であり、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

10

20

30

40

50

## 【0048】

以上はコーチェライト質セラミック八ニカム焼成体の周縁部を加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、八ニカム構造体の外周面に外周壁を形成する図1(a)の製造工程例で説明したが、本発明の作用効果からすれば、コーチェライト質セラミック八ニカム乾燥体の周縁部を加工除去した後、焼成をすることにより、外周面に凹溝を有する、八ニカム構造体の外周面に外周壁を形成する図1(b)の製造工程を採用しても同様の結果が得られるることは言うまでもない。

## 【0049】

## 【発明の効果】

以上、説明のとおり、本発明のセラミック八ニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材によれば、コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を適切に含有していることから、乾燥工程において、外周壁厚さ方向の構成元素の濃度差が発生しにくくなり、乾燥工程で発生する外周壁の割れを防止することができるとともに、耐熱衝撃性、強度、信頼性を併せ持つセラミック八ニカム構造体の外周壁部を形成出来るコート材を提供することができる。

また、本発明のセラミック八ニカム構造体の製造方法を用いることにより、上記の本発明のコート材の効果に加えて、セラミック八ニカム構造体の機械的強度を高くできるとともに、外周壁の寸法精度の向上したセラミック八ニカム構造体を得ることが出来る。

さらに本発明のセラミック八ニカム構造体によれば、外周壁の表面付近と中心部間で、コロイド状酸化物で形成された酸化物マトリックスの濃度差が小さいことから、乾燥時に外周壁に割れが生じにくく、耐熱衝撃性、強度、信頼性を併せ持つセラミック八ニカム構造を得ることが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態の工程図である。

【図2】八ニカム構造体の斜視図である。

【図3】八ニカム構造体の外周壁の厚さ方向濃度比を算出する際の、分析箇所を示す略図である。

## 【符号の説明】

1 : 八ニカム構造体

2 : セル

3 : 外周壁

4 : セル壁

11 : 外周壁断面の中心部微小範囲

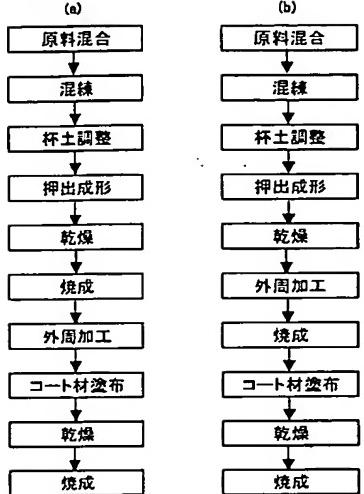
12 : 外周壁断面の表面近傍微小範囲

10

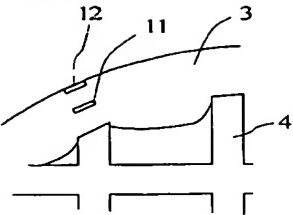
20

30

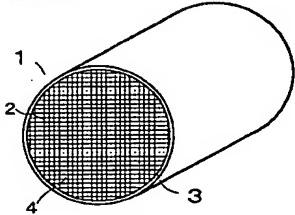
〔 図 1 〕



[ 3 ]



〔 図 2 〕



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 05 D 7/00  
C 04 B 41/85  
// B 01 D 46/00

F I

B 05 D 7/00 C  
C 04 B 41/85 C  
B 01 D 53/36 C  
B 01 D 46/00 802

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4D075 BB08X CA18 DA21 DB14 DC13 DC16 EA06 EA12 EB07 EB19  
EB56 EC01 EC02 EC03 EC05 EC13 EC22 EC54  
4G069 AA01 AA11 BA01A BA01B BA02A BA02B BA13A BA13B CA03 EA13  
EA14 EA18 EA26 EB19 ED03 ED06



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**